

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 平3-128912

⑬ Int. Cl. ⁹	識別記号	序内整理番号	⑭ 公開 平成3年(1991)5月31日
C 08 G 18/08	NFS	7602-4J	
18/48	NDZ	7602-4J	
// C 09 D 175/04	PHM	7602-4J	

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全12頁)

⑤ 発明の名称 水分散性ポリウレタンの水性分散物
 ⑯ 特願 平2-154127
 ⑯ 出願 平2(1990)6月14日
 優先権主張 ⑯ 1989年6月14日 ⑯ イギリス(GB) ⑯ 8913644.4
 ⑦ 発明者 リチャード・ジョージ・クーガン アメリカ合衆国、デラウェア・19897・ウイルミントン、
 コンコード・バイク・アンド・ニュー・マーフィ・ロード
 (番地その他表示なし) アイ・シイ・アイ・アメリカズ・
 インコーポレイテッド内
 ⑧ 出願人 アイ・シイ・アイ・アメリカズ・インコーポレイテッド アメリカ合衆国、デラウェア・19897・ウイルミントン、
 コンコード・バイク・アンド・ニュー・マーフィ・ロード
 (番地その他表示なし)
 ⑨ 代理人 弁理士 八木田 茂 外2名
 最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称

水分散性ポリウレタンの水性分散物

2. 特許請求の範囲

1. 水分散性ポリウレタンの水性分散物において、前記ポリウレタンが、(a) 2.1~10重量%のNCO含量を有するイソシアネート基を末端基とする水分散性ポリウレタン・プレポリマーと、(b)平均イソシアネート官能価2.1~4.0を有する有機ポリイソシアネートと、(c) 活性水素を有する鎮延長剤との反応生成物からなるものであることを特徴とする、水分散性ポリウレタンの水性分散物。

2. 前記の水分散性ポリウレタン・プレポリマーが、(i) 有機ジイソシアネートと、(ii) 250~5000の範囲の分子量を有する重合体状ジオールからなるポリオール成分と、(iii) 1個の親水性中心と少なくとも2個のイソシアネート基又はイソシアネートと反応性の基とを含有する化合物、との反応生成物からなるものである請求項1記載の水性

分散物。

3. 1個の親水性中心と少なくとも2個の、イソシアネート基又はイソシアネートと反応性の基とを含有する前記化合物がジヒドロキシアルカン酸である請求項2記載の水性分散物。

4. 前記ジヒドロキシアルカン酸が2,2-ジメチロールプロピオン酸である請求項3記載の水性分散物。

5. 1個の親水性中心と少なくとも2個の、イソシアネート基又はイソシアネートと反応性の基とを含有する前記化合物が懸垂状のポリオキシエチレン鎖を有するジオールである請求項2記載の水性分散物。

6. 懸垂状のポリオキシエチレン鎖を有する前記ジオールが、有機ジイソシアネートであってその2個のイソシアネート基が異なる反応性を有するものである該有機ジイソシアネート1モルとポリエチングリコールモノエーテル約1モルとを反応させ、次いで上記のようにして得られた付加物を約1モルのジアルカノールアミンと反応させ

ることによって得られる生成物である請求項 5 記載の水性分散物。

7. 平均イソシアネート官能価 2.1~4.0 を有する前記有機ポリイソシアネートがヘキサメチレンジイソシアネートのビュレット化物である前記請求項のいずれかに記載の水性分散物。

8. ピニル重合体を含有する前記請求項のいずれかに記載の水性分散物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は水性分散物に関し、更に詳しくは被覆組成物として有用な、ポリウレタンの水性分散物に関する。

ポリウレタンの水性分散物は周知であり、有用なポリウレタン製品、例えば塗膜、被膜（フィルム）、接着剤等の製造に使用される。前記分散物は、通常はイソシアネート基を末端基とする水溶分散性ポリウレタン・プレポリマー（prepolymer）を活性水素を有する鎖延長剤例えばシアミンと共に水性媒体に分散させることによって製造される。

3

場合にはゲル化し、大きなミセルを形成しその結果として不十分な被膜を生成するという該プレポリマーの性向（tendency）によって制限される。

多官能価を導入する別の方法は、線状プレポリマーを 3 官能性の鎖延長剤例えばジエチレントリアミンと一緒に使用することである。このアプローチは、米国特許第 4,203,888 号明細書及び同第 4,408,008 号明細書に記載されている。これらのトリアミンで架橋されたウレタン類に関連した問題は、得られる被膜の凝集（coalescence）が極めて不十分なことである。

更に高い官能性を導入する更に別の方法は、プレポリマーの製造においてトリイソシアネートを包含させることであるが、この方法はトリオールを使用した場合と同じくゲル化の問題と分散が不十分であるという問題を生起する。

米国特許第 4,507,431 号明細書にはトリイソシアネート類を組み込む別の方法が記載されている。すなわち、該明細書には、20℃~100℃の沸点を有する水と混和性の有機溶媒に溶解したイソ

前記のポリウレタンの水性分散物の製造に使用されるイソシアネート基を末端基とする分散性のポリウレタン・プレポリマーは、一般的には実質的に線状すなわち 2 官能性であり、代表的には 1 個のイオン性、又は非イオン性の親水性中心を有する反応性化合物例えばジオール又はジイソシアネートの存在下で、重合体状ジオールからなるイソシアネートと反応性の成分と、過剰量のジイソシアネートとを反応させることによって得られる。

分散されたポリウレタン中に更に高い官能性（functionality）を導入する試みはことごとく成功していない。上記官能性を増大させる 1 つの方法は、上記のポリウレタン・プレポリマー中にトリオール又はテトラオールを組み込むことであり、かかる多官能性活性水素化合物をイオン性ポリウレタン分散物の製造に使用することが米国特許第 4,554,308 号明細書に記載されている。この方法で導入し得る多官能性の程度（amount）は、更に高次的に架橋されたプレポリマーを分散させた

4

シアネート基含有プレポリマーと、約 2.2~4 のイソシアネート官能価を有する多官能性ポリイソシアネート架橋（cross-linking）化合物とを混合し、得られた溶液を前記ポリウレタン・プレポリマーと前記ポリイソシアネートとを基準とした重量で 40~80 重量 % の水に分散させ、次いで前記の有機溶媒を蒸発させることからなり、且つ前記イソシアネート基含有プレポリマーが 800~5000 の分子量をもつ線状ポリヒドロキシ化合物から製造されるものであり、前記プレポリマーがジイソシアネート反応剤として脂肪族ジイソシアネート及び／又は脂環式ジイソシアネート化合物単独を前記ポリヒドロキシ化合物とあるいは非脂肪族又は非脂環式ジイソシアネート反応剤と共に用いることによってそのプレポリマー中に組込まれた 0.1~2 重量 % の量の脂肪族又は脂環式末端イソシアネート基のみを有し且つ 0.02~1 重量 % の量の塩基（salt groups）を含有するものであり、従って前記プレポリマーのイソシアネート基当たりの前記ポリイソシアネートのイソシアネート基は

5

—152—

6

0.1～1.5であるものである、架橋されたポリイオノマーの水性分散物の製造法が記載されている。

本発明によれば水分散性ポリウレタンの水性分散物において、前記ポリウレタンが、(a)2.1～10重量%のNCO含量を有するイソシアネート基を末端基とする水分散性ポリウレタン・プレポリマーと、(b)平均イソシアネート官能価2.1～4.0を有する有機ポリイソシアネートと、(c)活性水素を有する鎖延長剤、との反応生成物からなるものであることを特徴とする、水分散性ポリウレタンの水性分散物が提供される。

一般に、前記の水分散性ポリウレタン・プレポリマー(a)は、(i)有機ジイソシアネートと、(ii)250～5000の範囲の分子量を有する重合体状ジオールからなるポリオール成分と、4個の親水性中心と少なくとも2個のイソシアネート基又はイソシアネートと反応性の基とを含有する化合物との反応生成物からなる。

前記の水分散性ポリウレタン・プレポリマーの

アタレートの各残基で変性してあるポリイソシアネートも使用できる。

前記プレポリマーの製造に使用するポリオール成分は、250～5000の範囲内の分子量を有する重合体状(polymeric)ジオールからなり、しかも場合によっては更に高いヒドロキシル官能価を有する重合体状ポリオール例えば重合体状トリオールや62～249の範囲内の分子量を有する低分子量ジオールも含有していてもよい。

前記の重合体状ジオールはポリウレタンの製造に使用されるか又は使用のために提案された重合体状ジオールの化学分類のいずれかに属し得る。特に、重合体状ジオールは、ポリエステルジオール、ポリエステルアミドジオール、ポリエーテルジオール、ポリチオエーテルジオール、ポリカーボネートジオール、ポリアセタールジオール、ポリオレフィンジオール又はポリシロキサンジオールであり得る。分子量は800～3000が好ましい。

使用し得るポリエステルジオールとしては、2価アルコール例えばエチレングリコール、プロピ

製造に使用するポリイソシアネートは、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、アリールアルキル(araliphatic)ポリイソシアネート又は芳香族ポリイソシアネートであってもよい。適当なポリイソシアネートの例としては、エチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、n-及びp-テトラメチルキシレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート並びに1,6-ナフチレンジイソシアネートが挙げられる。ポリイソシアネートの混合物が使用でき、またウレタン、アロファネット、尿素、ビュレット、カルボジイミド、ウレントイミン又はイソシ

レンクリコール、ジェチレングリコール、ネオベンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、フランジメタノール、シクロヘキサンジメタノール、又はポリエーテルジオールあるいはそれらの混合物と、ジカルボン酸又はそれらのエステル生成誘導体、例えばコハク酸、グルタル酸及びアジピン酸もしくはそれらのメチルエステル、無水フタル酸又はテレフタル酸ジメチル、との水酸基を末端基とする反応生成物が挙げられる。ラクトン類、例えばカブロラクトンをジオールと一緒に重合させることによって得られるポリエステルジオールも使用し得る。ポリエステルアミドジオールは、アミノアルコール例えばエタノールアミンをポリエステル化混合物中に混在させることによって製造し得る。

使用し得るポリエーテルジオールとしては、環状オキシド例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド又はテトラヒドロフランの重合によって、あるいは2官能性開始剤例えば水、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジェチレン

グリコール、シクロヘキサンジメタノール又はビスフェノールAに前記オキシドの1種又はそれ以上を添加することによって得られる生成物が挙げられる。特に有用なポリエーテルジオールとしてはポリオキシプロピレンジオール、適当な開始剤にエチレンオキシドとプロピレンオキシドを同時に又は連續的に添加することによって得られるポリ(オキシエチレン-オキシプロピレン)ジオール並びにテトラヒドロフランの重合によって得られるポリテトラメチレンエーテルグリコールが挙げられる。

使用し得るポリチオエーテルジオールとしては、チオジグリコールを単独で結合させるか又は他のグリコール、ジカルボン酸、ホルムアルデヒド、アミノアルコールもしくはアミノカルボン酸と一緒に結合させるかいずれかで結合させることによって得られる生成物が挙げられる。

使用し得るポリカーボネートジオールとしては、ジオール、例えば1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ジ

エチレングリコール又はテトラエチレングリコールをジアリールカーボネート例えばジフェニルカーボネートと、あるいはホスゲンと反応させることによって得られる生成物が挙げられる。

使用し得るポリアセタールジオールとしては、グリコール又はヘキサンジオールをホルムアルデヒドと反応させることによって製造されるものが挙げられる。適当なポリアセタールジオールは環状アセタールを重合させるよりも製造し得る。

適当なポリオレフィンジオールとしては、水酸基を末端基とするブタンジエンホモポリマー及びコポリマーが挙げられる。

前記のポリオール成分中に存在させ得る更に高い官能性を有する重合体状ポリオールは、前記先行技術文献に詳細に記載されており、例えばポリエーテルトリオールが挙げられる。前記ポリオール成分中に存在させ得る62~249の分子量を有するジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ジェチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、フ

1 1

ンジメタノール、トリプロピレングリコール及びテトラエチレングリコールが挙げられる。

分散性を付与するために前記の分散性ポリウレタン・プレポリマーの製造に使用し得る1個の親水性中心と少なくとも2個のイソシアネート基又はイソシアネートと反応性の基とを含有する化合物については、前記先行技術文献に詳しく記載されており、しかも該化合物はイオン型、イオン前駆体型又は非イオン型であってもよい。

1個のイオン性の親水性中心と少なくとも2個のイソシアネート基又はイソシアネートと反応性の基とを含有する化合物としては、特にポリオール類及びイオン性基(Ionic group)を含有するポリアミン類が挙げられる。該イオン性基は陽イオン性の基例えば第四級アンモニウム塩基、第四級ホスホニウム塩基又は第三(ternary)スルホニウム塩基であってもよいし、あるいは陰イオン性の基例えばスルホ基、スルファト基、チオスルファト基、ホスホ基、ホスホノ基、ホスフット基又は好みしくはカルボキシ基の塩であってもよい。イ

1 2

オン前駆体型を含有する化合物は、カルボン酸基又は第三級アミノ基の如き基を含有する化合物である。該カルボン酸基又は第三級アミノ基は中和又は第四級化のような単純な化学反応によりイオン性の基に容易に転化し得る。

イオン前駆体型と2個又はそれ以上のイソシアネートと反応性の基とを含有する化合物の具体例としては、トリエタノールアミン及びN-メチルジエタノールアミン並びにそれらのオキシアルキル化生成物及びポリエステル化生成物、トリメチロールプロパンモノリン酸エステル、トリメチロールプロパンモノ硫酸エステル、ビスヒドロキシメチル-ホスフィン酸、ジアミノカルボン酸類例えばリシン、シスチン及び3,5-ジアミノカルボン酸、2,6-ジヒドロキシ安息香酸並びに特にジヒドロキシアルカン塩例えば2,2-ジメチロールプロピオン酸が挙げられる。

他の有用な化合物は、米国特許第4460738号明細書に記載されているようにポリプロピレンポリオールにビニル酸をグラフト化することによって

得られる。

イオン性分散剤の製造に関しては、前記プレポリマーは代表的には造堿基を1~5重量%含有する。

1個の非イオン性の親水性中心と少なくとも2個の、イソシアネート基又はイソシアネートと反応性の基とを含有する化合物としては、懸垂状のポリオキシエチレン鎖を有するジオール類及び/又はジイソシアネート類が挙げられる。

前記の水分散性ポリウレタン・プレポリマーの製造に使用し得る懸垂状のポリオキシエチレン鎖を有するジオール類としては、先行技術文献例えば米国特許第3806929号明細書に記載されたものが挙げられる。これらのジオール類はその機能から見て、分散剤作用をもつジオール(*dispersing diol*)とみなしえる。特に分散剤作用を持つ適当なジオール類は、異なる反応性を有する2個のイソシアネート基をもつ有機ジイソシアネート1モルをポリエチレングリコールモノエーテル約1モルと反応させ、次いで上記のようにして得られた

付加体をジアルカノールアミン例えばジエタノールアミン、約1モルと反応させることによって得ることができる。

前記の分散剤作用をもつジオールの製造に使用し得る異なる反応性の2個のイソシアネート基を有するジイソシアネートとしては、2,4-トルエンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート及び2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートが挙げられる。使用し得るポリエチレングリコールモノエーテルとしては、エチレンオキシドと1価アルコール、例えばメタノール、エタノール、*tert*-ブタノール又はペンジルアルコール、あるいはフェノール類例えばフェノール自体、との反応生成物が挙げられる。前記のポリエチレングリコールモノエーテルは、250~3000の範囲好ましくは500~2000の範囲の分子量を有するものが適当である。

所望ならば、前記のポリオキシエチレン鎖は、エチレンオキシド単位に加えて他のアルキレンオキシドの単位を含んでいてもよい。すなわち、ア

15

ルキレンオキシド単位の60%迄がプロピレンオキシド単位であり、残りがエチレンオキシド単位であるポリオキシアルキレン鎖が使用し得る。

前記の分散剤作用をもつジオールの製造は、20~50°Cで、所望ならば不活性溶媒及びウレタン触媒の存在下に前記のジイソシアネートに前記のポリエチレングリコールモノエーテルを加え、次いでジアルカノールアミンを加えることによって実施できる。

前記の水分散性ポリウレタン・プレポリマーの製造に使用し得る懸垂状のポリオキシエチレン鎖をもつ前記ジイソシアネートとしては、先行技術文献例えば米国特許第3920598号明細書に記載されたものが挙げられる。これらのジイソシアネート類はその機能からみて分散剤作用をもつジイソシアネート(*dispersing diisocyanate*)とみなしえる。分散剤作用をもつ特に適当なジイソシアネートは、異なる反応性を有する2個のイソシアネート基をもつ有機ジイソシアネート2モルをポリエチレングリコールモノエーテル約1モルと反

16

応させ、次いで最初に生成したウレタンモノイソシアネートを更に高い温度で過剰量のジイソシアネートと反応させ懸垂状のポリオキシエチレン鎖を有するアロファネット・ジイソシアネートを生成させることによって調製できる。

前記の分散剤作用をもつジイソシアネートの製造に使用する適当なジイソシアネート及びポリエチレングリコールモノエーテルは、前記の分散剤作用をもつジオールの製造について前記に記載したものである。

非イオン性のポリウレタンについては、2~30重量%のポリオキシエチレン基含有が一般的に適当である。

イソシアネート基を末端基とする水分散性のポリウレタン・プレポリマーは、常法で化学量論的に過剰量の前記の有機ポリイソシアネートを前記ポリオール成分及び親水性中心を有する化合物とを実質的に無水の条件下で約30°C~約130°C特に50°C~90°Cの範囲の温度でイソシアネート基とイソシアネート基と反応性の基の間の反応が実質的

に完結するまで反応させることによって製造し得る。前記のポリイソシアネートとポリオール成分と親水性化合物とは、イソシアネート基数とイソシアネート基と反応性の基の数との最初の比が約 1.2: 1 ~ 約 3: 1 の範囲好ましくは 1.4: 1 ~ 2.2: 1 の範囲内にあるような比率で反応させて 2.1 ~ 10 重量% の NCO 含量を有するプレポリマーを製造するのが適当である。

所望ならば、ウレタン生成触媒例えばジブチル錠ジラウレートやオクタン酸第一錠がプレポリマーの生成を促進するために使用でき、そして非反応性の溶媒がプレポリマー生成の前又は後に粘度を調整するために加えることができる。使用し得る適当な溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、ジメチルエチレン尿素、ジメチルホルムアミド、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、ジグラウム、N-メチルビロリドン、酢酸エチル、エチレンー及びプロピレン-グリコールジアセテート、エチレンー及びプロピレン-グリコールモノアセテートのアルキルエーテル、トルエン、キシ

レン並びに立体障害性を有するアルコール類例えばヒ-ブタノールやジアセトンアルコールが挙げられる。好ましい溶媒は水と相溶性の溶媒、例えば N-メチルビロリドン、ジメチルスルホキシド及びグリコールアセテートのジアルキルエーテル又は N-メチルビロリドンとメチルエチルケトンの混合物である。別の適当な溶媒としては、ビニル単量体類が挙げられ、該単量体類は次後に重合せ得る。溶媒の量はプレポリマーの重量基準で 1 ~ 40% の範囲にあるのが適当である。

本発明の分散物を製造するのに使用し得る平均イソシアネート官能価 2.1 ~ 4.0 を有する有機ボリイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート及び 2,4-トルエンジイソシアネートの 3 量体、ビュレット変性したヘキサメチレンジイソシアネート、2,4-トルエンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、即-又はロ-テトラメチルキシレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、並びにジフェニルメタンジイソシ

19

アネートとポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート類の混合物が挙げられる。

平均イソシアネート官能価 2.1 ~ 4.0 好ましくは 2.2 ~ 3.0 をもつポリイソシアネートは、プレポリマーの生成が完結した後に得られるイソシアネート基を末端基とするポリウレタン・プレポリマーに加えてもよい。添加するのに適当な量は、上記プレポリマーのイソシアネート基当りの高官能性ポリイソシアネート由来のイソシアネート基が 0.1 ~ 2.75 を与えるような量が一般的である。

本発明の水性分散物は、水に分散性のイソシアネート基を末端基とするポリウレタン・プレポリマーと、それよりも高官能性のポリイソシアネートとの混合物を水性媒体に分散させ、次いで活性水素を含有する鎖延長剤で鎖延長させることによって製造し得る。

前記プレポリマーは当該技術分野で周知の方法を使用して水に分散し得る。該プレポリマーは、攪拌しながら水に加えることが好ましく、あるいはまた該プレポリマー中に水を撒き混ぜてもよ

20

い。

上記プレポリマー中の任意のイオン前駆体基例えばカルボキシ基のイオン（塩）基への転化は、該プレポリマーを水に添加する前に、又は添加と同時に又は添加した後に行なってもよい。カルボキシ基の中和を行なうのに使用する薬剤は、アンモニア又は第三級アミン例えばトリエチルアミン、トリエタノールアミン又は N-メチルモルホリンが適当であり得る。

前記のプレポリマーと反応させる活性水素を有する鎖延長剤としては、ポリオール、アミノアルコール、アンモニア、1 級もしくは 2 級の脂肪族、脂環式、芳香族、アラルキル系もしくは複素環式のアミン特にジアミン、ヒドラジン又は置換ヒドラジンが適当である。水溶性の鎖延長剤が好ましく、水自体が有効であり得る。

本発明に有効な適当な鎖延長剤の具体例としては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、シ

クロヘキシレンジアミン、ビペラジン、2-メチルビペラジン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、キシリレンジアミン、トリス(2-アミノエチル)アミン、3,3'-ジニトロベンジン、シスチン、4,4'-メチレンビス(2-クロロアニリン)、3,3'-ジクロロ-4,4'-ビフェニルジアミン、ジアミノシラン類、2,6-ジアミノピリジン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、メタシアミン、 α -キシリレンジアミン及びイソホロンジアミンが挙げられる。またヒドラジンのような化合物：アセトンアジンのようなアジン類；置換ヒドラジン例えばジメチルヒドラジン、1,6-ヘキサメチレン-ビス-ヒドラジン、カルボジヒドラジン；ジカルボン酸及びスルホン酸のヒドラジン類例えばアジピン酸モノーもしくはジーヒドラジド、シュウ酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、酒石酸ジヒドラジド、1,3-フェニレンジスルホン酸ジヒドラジド、 ω -アミノカプロン酸ジヒドラジド、ラクトンとヒドカジン例えばヤヒドロキシブチリックヒドラジド、ビス-セミカ

23

本発明の水性分散物は、被覆組成物として有利に使用し得、そのために該水性分散物は水及び／又は有機溶媒で更に希釈してもよいし、あるいは該水性分散物は水及び／又は液体媒体の有機成分を蒸発させることによって更に濃縮した形態で供給してもよい。被覆組成物として、本発明の水性分散物は、木材、金属、ガラス、布、皮革、紙、プラスチック、フォーム等を含めたどんな支持体にもはけ塗、浸漬、流れ塗、吹付等を含めたどんな常法によっても適用し得る。被覆組成物は有機溶媒、顔料、染料、乳化剤、界面活性剤、増粘剤、熱安定剤、均展剤、クレーター防止剤、充填剤、沈降防止剤、紫外線吸収剤、抗酸化剤等を含めた他の慣用成分を、製造の段階であるいはその後に含有し得る。難燃性を高めるために本発明の水性分散物に酸化アンチモンの適量を含有させることもできる。被覆組成物の特徴はほとんどの基材に対する向上した接着性(adhesion)にあり、合成皮革に柔軟な触感を付与するのに特に有用である。

ルバジド、グリコール類例えば前記のグリコール類のいずれか、とビス-ヒドラジドカルボン酸エステルとの反応によって得られるヒドラジド類も挙げられる。

鎮延長剤が水以外のもの、例えはシアミン又はヒドラジンである場合には、鎮延長剤をプレポリマーの水性分散液に加え得、あるいは該プレポリマーが鎮延長剤に加えられる場合には鎮延長剤は水性媒体中に前もって存在させ得る。

鎮延長反応は高温、低温又は室温で行なうことができる。都合のよい温度は約5℃～95℃より好ましくは約10℃～約45℃である。

鎮延長剤の使用量は前記のプレポリマー中の遊離(free) NCO基に対してほぼ当量であるべきであり、該プレポリマー中のNCO基に対する鎮延長剤の活性水素の比は1.0～2.0:1の範囲が好ましい。もちろん、鎮延長剤として水を使用する場合には、鎮延長剤及び分散媒体として両方の働きをする水が、遊離NCO基に対して大過剰存在するという理由から、前記のような比は適用できない。

24

本発明の水性分散物はまたポリプロピレン、ポリエステル、ポリウレタン、皮革等の物質の接着剤として又は種々の粒状物質の結合剤としても使用し得る。

本発明の水性分散物は約20～60重量%の固形分を有するのが適当である。

所望ならば、本発明のポリウレタン分散物は別の分散物、例えはビニル重合体及び共重合体の分散物と混合して使用してもよい。

従って、本発明の別の要旨によれば、水分散性のポリウレタンとビニル重合体とを含有する重合体水性分散物において、前記ポリウレタンが(a)2.1～10重量%のNCO含有率を有するイソシアネート基を末端基とする水分散性ポリウレタン・プレポリマーと、(b)平均イソシアネート官能価2.1～4.0を有する有機ポリイソシアネートと、(c)活性水素を有する鎮延長剤との反応生成物であることを特徴とする、前記の重合体水性分散物が提供される。

前記の重合体水性分散物は前記の水分散性ポリ

ウレタンの水性分散物とビニル重合体の水性分散物とを単純に混合することによって製造し得る。しかしながら、上記のポリウレタンの水性分散物の存在下で、ビニル単量体の1種又はそれ以上を重合させるのが特に好ましい。これは上記のポリウレタンの水性分散物にビニル単量体の1種又は複数を徐々に加えるか又は全量を一度に加え、次いで上記分散物にビニル単量体の1種又は複数を添加する間に及び／又は添加後に上記単量体を重合条件に供することによって行ない得る。別法として、ビニル単量体に溶解したプレポリマーの溶液を水性媒体に分散させ、その後に該プレポリマーを鎖延長させ、該ビニル単量体を重合させ得る。

重合させて本発明の水性分散物のビニル重合体成分を形成し得るビニル単量体としては、任意のラジカル重合性のオレフィン性不飽和化合物類、又はその混合物が挙げられる。すなわち、炭化水素単量体類例えばブタジエン、イソブレン、ステレン及びジビニルベンゼン、アクリル及び置換ア

クリル単量体類例えばアクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、アクリル酸及びメタクリル酸のメチル、エチル、2-ヒドロキシエチル、ブチル及びイソブチルエステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、並びに他の一般的に使用される単量体類例えば塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルエステル類、ビニルエーテル類、ビニルケトン類及び根茎環式ビニル化合物類が挙げられる。

前記のビニル単量体の1種又はそれ以上の重合は慣用の重合方法を使用して行ない得る。すなわち、該単量体類を遊離基開始剤、例えばアゾジイソブチロニトリルの如き有機相開始剤又は水相と有機相との間に分配される開始剤例えばt-ブチルヒドロバーオキシド、イソアスコルビン酸（エリソルビン酸ともいう）及びFe-EDTAの組合せ又は水溶性の開始剤例えば過硫酸塩と接触させ得る。

本発明の分散物中のポリウレタンとビニル重合体との重量比は、90:10～10:90好ましくは80:20～20:80の範囲にあり約30重量%～約55重量%

の範囲内の固体分含量を有するのが適当である。粘度は通常は25°Cで20～1000cpsである。

ビニル重合体を含有する水性重合体分散物は未変性のポリウレタン分散物に関して述べた目的と同様の目的に利用し得る。すなわち、上記の水性重合体分散物は被覆組成物、接着剤及び結合剤等として使用し得る。

本発明を以下の実施例により説明するが、実施例に限定されるものではない。

実施例1

攪拌機、加熱用マントル、温度計及び遮光を備えた3000m³樹脂製反応器に、エチレンアジペトジオール1500g (1.516当量)、ジメチロールブロビオン酸 112.2g (1.674当量)、ピースー（シクロヘキシル）メタンジイソシアネート 663.6g (6.065当量)、N-メチル-2-ヒドロキシン 570g 及びジブチル錫ジラウレート 2.4g を仕込んだ。この混合物系を攪拌し、80°Cに2時間加熱した。反応器を60°Cまで冷却し、次いでトリエチルアミン 84.6g とDesM-100（ヘキサンジイソシアネート

のピュレット化物の商品名）415g (2.29当量)を加え混合した。得られたプレポリマー混合物3000gを非イオン系ノニルフェノール界面活性剤トリトン（Triton）X-305（商品名）30gを含有する水5183gに注加した。プレポリマーを添加する間は水温を20～30°Cに維持した。プレポリマーの添加が終ってから5分後に64%ヒドラジン88.4gを加えた。発熱して10°Cの温度上昇が生じた。得られた最終生成物は、粘度 17cps、pH=8.07、固体分含量=30.2%であった。

実施例2～4

以下の各成分量を使用した以外は実施例1と同様にしてイソホロンジイソシアネートを末端基とするプレポリマーを製造し、水分散性ポリウレタンの水性分散物を製造した。

得られた分散物のpH、粘度及び固体分含量は以下に示す通りであった。

	実施例2	実施例3	実施例4
ポリテトラメチレンジオール (分子量=2000)	454	454	454
ジメチロールプロピオン酸	36.9	36.8	36.9
イソホロンジイソシアネート	167	167	167
ジブチル錫ジラウレート	0.5	0.5	0.5
N-メチル-2-ビロリジノン	164	164	164
DeaN-3200*	123	165.0	34.6
トリエチルアミン	27.8	27.8	27.8
64%ヒドラシン	28.6	34.2	16.7
水	1413	2095	1112
PH	7.68	7.62	8.0
粘度(cps)	1170	1080	305
固形分含量(%)	33.2	27	35

*ヘキサンジイソシアネートのピュレット化物の商品名

寒施例 5

攪拌機、温度計、加熱用マントル及び窒素を備えた1000ml反応器にエチレンアジペートジオール240g(0.24当量)、ジメチロールプロピオン

3 1

量)、メタクリル酸メチル85g及びジブチル銅ジ
ラウレート0.5gを仕込んだ。反応器を遊離イソ
シアネート基含量が3.74%（理論量の92%）に低
下するまで85℃に3時間加熱した。反応器を60℃
まで冷却し、トリエチルアミン15.2gと得られた
プレポリマー23gとを、トリトンX-305（エトキ
シ化したノニルフェノール界面活性剤の商品名）
3gを含む水380g中に分散させた。分散が完了
した後に、64%ヒドラジン7.91gを加えてウレタ
ンプレポリマーを鎖延長させた。

上記分散物を(窒素下で)35°Cに加熱し、3.5% tert-ブチルヒドロバーオキシド9.1g、トリエチレンテトラミン0.1g、硫酸鉄ヒエチレンジアミンテトラ酢酸のテトラナトリウム塩との付加物の1%溶液1.76g及びトリエチルアミンで中和したエリソルビン酸(イソアスコルビン酸ともいいう)の1%溶液10.1gを加えることによってメタクリリ酸メチルを重合させた。得られた分散液は発熱して5°Cで温度上昇し、次いで40°Cで1時間保持した。得られたウレタン-アクリル共重合体分

體24.1g(0.36當量)、N-メチル-2-ピロリジノン95g及び2,4-トルエンジイソシアネートと2,6-トルエンジイソシアネートが80:20の混合物78.6g(0.90當量)を仕込んだ。この混合物系を50℃まで界温させ、次いで60℃で2時間保持した。

その後に、得られたプレポリマーにDesN-100
 (ヘキサンジイソシアネートのピュレット化物の商品名) 40.3g を加え、均一溶液が生成するまで
 プレポリマーと混合した。このプレポリマー混合物 400g を、トリエチルアミン19.0g、N-95(エトキシ化したノニルフェノール界面活性剤の商品名) 4.0g、54%ヒドラジン10.2g 及び水 716g
 を含む水溶液中に分散させた。得られた分散液は固体分含量28%、pH7.8 及び粘度350cpsであつた。

寒旅例 6

500 m³ 反応器に、エチレンアシペートジオール 200 g (0.2 当量)、ジメチロールプロピオノ酸 20.1 g (0.30当量)、ビス-(シクロヘキシル) メタンジイソシアネート 118 g (0.90当量)

3 2

散物は固形分含量40.1%、pH8.2及び粘度150cpsであった。

寒施例 7~11

実施例 7 は比較例でありすなわち平均イソシアネート官能価 2.1~4.0 を有する有機ポリイソシアネート (下記の DesN-100) を含有していない。以下の各成分量を使用した以外は実施例 1 と同様にして実施例 7~11 の分散物を製造した。得られた分散物の pH、粘度及び固体分含量は下記に示した通りである。

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
エチレンアジペートジオール (分子量=2000)	450	450	450	450	450
ジメチロールプロピオン酸	36.6	36.6	36.6	36.6	36.6
ビス-(シクロヘキシル) メタジイソシアネート	196.5	196.5	196.5	196.5	196.5
N-メチル-2-ピロリジノン	170	170	170	170	170
ジブチル錠ジラウレート	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
DesN-100	-	35.9	75.9	120.6	170
トリエチルアミン	27.7	27.7	27.7	27.7	27.7
トリトンX-305	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
水	1441	1435	1533	1652	2140
ヒドラジン(64%)	11.8	16.4	21.6	27.1	33.6
pH	7.87	7.9	7.82	7.85	7.9
粘度(cps)	26	27	27	28.0	55.0
固形分含量[%]	31.2	30.4	30.4	31.0	29

35

	実施例12	実施例13
エチレンアジペートジオール (分子量2000)	450	450
ジメチロールプロピオン酸	33.7	33.7
N-メチル-2-ピロリジノン	171	171
ジブチル錠ジラウレート	1.0	1.0
ビス-(シクロヘキシル)メタン ジイソシアネート	199	199
トリエチルアミン	25.4	25.4
DesN-100	0	120.5
トリトンX-305	6.0	6.8
ヒドラジン(64%)	-	27.3
ジエチレンテトラミン	16.3	-
水	1425	1565
固形分含量[%]	30.1	30.3
pH	8.21	7.78
粘度(cps)	13.0	13.0

実施例14

以下の反応剤を使用して非イオン的に安定化させた架橋ウレタンを製造した。非イオン的な分散作用を有するジオールは、イソホロンジイソシ

実施例12~13(比較例)

実施例12と13は両方共に同一のプレポリマーから製造した。但し、実施例12はトリイソシアネート架橋剤(すなわち下記のDesN-100)を含有せずジエチレントリアミンで鎖延長し、一方実施例13はトリイソシアネート(すなわちDesN-100)を含有し、ヒドラジンで鎖延長した。得られた分散物の固形分含量、pH及び粘度は下記に示した通りである。

36

アネートをメトキシポリオキシエチレン(分子量750)と反応させ、次いで13%メチルエチルケトンの存在下でジエタノールアミンと反応させることにより製造した。使用した各成分量並びに得られた分散物の固形分含量、pH及び粘度は、以下の通りであった。

ポリテトラメチレングリコール (分子量250)	116
MEKに溶解した分散剤として作用する ジオール(固形分含量87%)	127.4
メチルエチルケトン	84.8
N-メチル-2-ピロリジノン	102
ジメチロールプロピオン酸	13
イソホロンジイソシアネート	237.6
ヒドラジン(64%)	18.8
DesN-100	13.7
水	594
ジブチル錠ジラウレート	0.9
固形分含量[%]	35.4
pH	5.4
粘度(cps)	63

37

実施例15

本実施例は低粘度のプレポリマーを得るために、プレポリマー調製の最後にトリイソシアネート架橋剤（下記のDesN-100）を添加しなければならないということを示す。以下の各成分量を使用した以外は実施例1と同様にしてプレポリマーを製造した。

エチレンアジペートジオール (分子量2000)	400
ジメチロールプロピオン酸	40.2
ビス-(シクロヘキシル)	
メタンジイソシアネート	196.5
DesN-100	165
ジブチル錫ジラウレート	1.0
N-メチル-2-ヒドロリジノン	201

上記の混合系を、プレポリマーが極めて粘稠になりゲル化するまで80℃に2時間加熱した。

実施例16

温度計、攪拌器及び電素を備えた1000mlの反応器にポリテトラメチレンジオール（分子量1000）

143g、シクロヘキサンジメタノール20.4g、ジメチロールプロピオン酸28.9g、N-メチル-2-ヒドロリジノン127.6g及びメチルエチルケトン25.5gを仕込んだ。この溶液に4.4'-ジフェニルメタンジイソシアネートと2.4'-ジフェニルメタンジイソシアネートが80:20の混合物96.5gと2.4-トルエンジイソシアネートと2,6-トルエンジイソシアネートが80:20の混合物67.6gとの混合物を加えた。各成分を混合した後に、反応混合物を60℃まで昇温させ、この温度で2時間保持した。反応が完結した後に、キシレンに溶解したトリメチロールプロパンと2,4-トルエンジイソシアネートの付加物（1:3）100gの溶液を加えた。得られたプレポリマー混合物250gを16%ヒドラジン26.8gとトリエチルアミン9.8gとを含む水276gに分散させた。得られた分散液は固形分含量34.2%、pH7.66及び粘度40cpsであった。

実施例17

実施例1～18で得られた分散物を用いて得られた被膜の特性は以下の通りである。

3 9

4 0

実施例1 実施例2 実施例3 実施例4 実施例5 実施例6 実施例7 実施例8 実施例9

	N.E.	N.E.	N.E.	W.R.B*	N.E.	N.E.
7日間湿分老化試験 (104°F、湿度100%)						
引張強さ (psi)	3903	973	1094	3150	3400	3600
100 %モジュラス (psi)	1873	-	-	2000	320	1100
伸び (%)	552	95	50	620	1015	650
ケーニッヒ硬度	57	34	33	55	25	30
耐溶性						
トルエン	10	10	10	10	9	10
イソブロピルアルコール	10	9	8	10	5	9
メチルエチルケトン	10	9	8	9	8	9
架橋点当たりの分子量計算値	3650	3526	2790	11037	11454	5727

*表中、Wは白化したこと、Bはよくれが生じたこと、Rは錆が生じたことをそれぞれ表わす。

実施例10 実施例11 実施例12 実施例13

7日間湿分老化試験 (104°F、湿度100%)	N.E.	N.E.	W.R.	N.E.
引張り強さ (psi)	4080	3900		
100 %モジュラス (psi)	2000	2600		
伸び (%)	445	280		
ケーニッヒ硬度	45	54	35	53
耐溶性				
トルエン	10	10	9	10
イソブロピルアルコール	10	10	9	10
メチルエチルケトン	9	10	8	9
架橋点当たりの分子量計算値	3818	2864	4416	3818

*表中、N.E.は影響なし、Wは白化したこと、Rは錆が生じたことをそれぞれ表わす。

4 1

—161—

4 2

第1頁の続き

⑦発明者 ラツミク・ヴァータ
ン・ボゴシアン

アメリカ合衆国、デラウェア・19897・ウイルミントン。
コンコード・バイク・アンド・ニュー・マーフィ・ロード
(番地その他表示なし) アイ・シイ・アイ・アメリカズ・
インコーポレイテッド内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成10年(1998)12月2日

【公開番号】特開平3-128912

【公開日】平成3年(1991)5月31日

【年通号数】公開特許公報3-1290

【出願番号】特願平2-154127

【国際特許分類第6版】

C08G 18/08 NFS

18/48 NDZ

// C09D 175/04 PHM

【F I】

C08G 18/08 NFS

18/48 NDZ

C09D 175/04 PHM

手 細光 千南 正

平成 9年 6月 4日

特許庁長官 殿

4. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄

5. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲を別紙の通り精正する。

1. 事件の表示

平成 2 年 特許 第 154127 号

2. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 アメリカ合衆国 デラウェア 19887, ウィルミントン,
コンコード・ハイク 1800

名前 ゼネカ・インコーポレイテッド

3. 代理人

〒103 住所 東京都港区西新橋1丁目1番15号
物産ビル別館 ☎ (3591) 0261

(6645)氏名 八木田 茂



特許請求の範囲

1. 水分散性ポリウレタンの水性分散物において、前記ポリウレタンが、
(a) 2.1~10質量%のICO含量を有するイソシアネート基を末端基とする水分散性
ポリウレタン・プレポリマーと、(b) 平均イソシアネート官能価 2.1~4.0を有
する有機ポリイソシアネートと、(c) 活性水素を有する縮縫長剤との反応生成物
からなるものであることを特徴とする、水分散性ポリウレタンの水性分散物。